



# Espacenet

## Bibliographic data: FR 2755127 (A1)

### FILS DE VERRE ENSIMES DESTINES AU RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES

Publication date:	1998-04-30
Inventor(s):	GONTHIER MICHEL +
Applicant(s):	VETROTEX FRANCE SA [FR] +
Classification:	 - International: C03C25/10; C03C25/26; C03C25/28; C08J5/08; C09D13/04; C08L31/04; (IPC1-7): B29C7/030; C03C25/02; C08J5/08; C08K5/00; C08K5/00; C08K5/103; C08K5/54; C08L31/04; C08L63/00; C08L67/00 - European: C03C25/26; C03C25/28; C08J5/08; C09D13/04
Application number:	FR19960013174 19961029
Priority number(s):	FR19960013174 19961029
Also published as:	<ul style="list-style-type: none"><li>● FR 2755127. (B1)</li><li>● US 6183676. (B1)</li><li>● TR 9801243. (T1)</li><li>● SK 89898 (A3)</li><li>● NO 982928 (A)</li><li>● more</li></ul>
Cited documents:	US4358501 (A)      WO9509133 (A1)      US4457970 (A)      US3968068 (A) <a href="#">View all</a>

### Abstract of FR 2755127 (A1)

The invention concerns glass fibers coated with a sizing composition. Said sizing composition, in particular obtained from an aqueous solution, comprises as adhesive film forming agents the combination: of at least one polyvinyl acetate A with low molecular weight; of at least one thermally self-cross linking polyvinyl acetate B, in an A/B weight ratio not less than 1.

⑩ REPUBLIQUE FRANCAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : 2 755 127

⑫ N° d'enregistrement national : 96 13174

⑬ Int Cf : C 03 C 25/02, C 08 J 5/08, C 08 L 31/04, C 08 K 5/00,  
B 29 C 70/30 // (C 08 K 5/00, 5:103, 5:54) C 08 L 63/00, 67/00

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 29.10.96.

⑯ Priorité :

⑰ Demandeur(s) : VETROTEX FRANCE SOCIETE  
ANONYME - FR.

⑲ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 30.04.98 Bulletin 98/18.

⑳ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule.

㉑ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

㉒ Inventeur(s) : GONTIER MICHEL.

㉓ Titulaire(s) :

㉔ Mandataire : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

㉕ FILS DE VERRE ENSIMES DESTINES AU RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES.

㉖ L'invention concerne des fils de verre revêtus d'une  
composition d'ensimage. Ladite composition d'ensimage,  
notamment obtenue à partir d'une solution aqueuse, com-  
prend comme agents filmogènes collants l'association:  
- d'au moins un acétate de polyvinyle A à bas poids mo-  
léculaire,  
- d'au moins un copolymère d'acétate de polyvinyle B  
auto-réticulable thermiquement,  
dans un rapport pondéral A/B supérieur ou égal à 1.



5

FILS DE VERRE ENSIMES DESTINES AU RENFORCEMENT  
DE MATIERES POLYMERES

10 L'invention concerne des fils de verre ensimés destinés au renfort de matières organiques du type polymère, de façon à obtenir des matériaux dits composites à propriétés mécaniques améliorées.

Elle concerne également les compositions d'ensimage utilisées pour revêtir lesdits fils, le procédé de fabrication des composites et les composites 15 ainsi obtenus.

De manière connue, la fabrication de fils de verre de renforcement est réalisée à partir de filets de verre fondu s'écoulant d'orifices de filière, filets qui sont étirés mécaniquement sous forme de filaments continus. Ces filaments sont recouverts d'une composition d'ensimage habituellement en solution 20 aqueuse, par passage sur des organes ensimeurs du type rouleaux d'enduction, avant d'être assemblés sans torsion en fils de base, qui sont ensuite collectés, notamment par bobinage sur un support en rotation.

L'utilisation de compositions d'ensimage est rendue nécessaire pour différentes raisons : en premier lieu, au stade de la fabrication des fils de 25 renforcement, l'ensimage sert de lubrifiant, en protégeant les fils de l'abrasion résultant du frottement à grande vitesse de ces derniers sur divers organes collecteurs, bobineurs, etc..

En outre, notamment une fois l'ensimage séché, polymérisé et/ou réticulé, celui-ci assure une certaine cohésion, une certaine intégrité aux fils en 30 créant des liaisons inter-filaments, ce qui évite des ruptures de fils intempestives, et facilite leur manipulation.

En second lieu, au stade de la fabrication du matériau composite, l'ensimage favorise le mouillage/l'imprégnation des fils par la matrice de

polymère à renforcer - ci-après désignée sous le terme de « résine » - en aidant à la création de liaisons fils/matrice. De la qualité de l'adhérence fils/matrice et de l'aptitude au mouillage ou à l'imprégnation dépendent notamment les propriétés mécaniques du matériau composite final et sa résistance à 5 l'osmose.

On voit donc que pour assumer tous ces rôles, les formulations des compositions d'ensimage pour fils de verre de renfort sont très complexes à mettre au point, car elles doivent prendre en compte de nombreux paramètres de fabrication et vont dépendre notamment du type de fils à revêtir, du type 10 de polymère utilisé pour la résine du composite et, enfin, et surtout du mode de fabrication même du composite.

L'invention s'intéresse particulièrement à des ensimages pour fils de renfort que l'on incorpore à des matrices de polymère de type thermodorçissable tel que ceux appartenant à la famille des polyesters et/ou 15 des époxydes pour fabriquer des pièces composites par des procédés connus sous le terme de « procédés à moule ouvert », c'est-à-dire des procédés par moulage simple, sans contre-moule, qui ont l'avantage de permettre de réaliser, sans investissement important, des prototypes, les pièces à l'unité ou en petite série, avec une grande liberté dans le choix de la forme et de la taille 20 des pièces.

Elle concerne plus particulièrement les ensimages pour des procédés à moule ouvert appelés « moulages par projection simultanée », où la dépose de la matière dans le moule est pratiquée au moyen d'un pistolet de projection qui coupe le verre et le projette sur le moule en même temps que la résine. 25 L'opération est usuellement complétée par passage d'un rouleau cannelé qui assure un lissage et un « ébullage » de surface. L'application éventuelle sur le moule d'une couche de résine pure ou « gel-coat » permet d'obtenir une face finie de bel aspect.

Si la mise en œuvre du moulage à projection simultanée est assez simple, 30 elle impose aux fils de verre, et tout particulièrement à leur ensimage, des caractéristiques bien spécifiques à cette technique, caractéristiques qui peuvent apparaître comme difficilement compatibles les unes avec les autres.

En effet, il est important que les fils après coupe conservent leur intégrité, ne se « filamentisent » pas, jusqu'à la fin de la projection contre le moule. En outre, il est important que la projection des fils coupés soit effectuée de manière bien dispersée, afin que ceux-ci constituent contre le 5 moule un « tapis » très régulier en densité et en épaisseur.

Il est également nécessaire d'obtenir une imprégnation à la fois rapide et complète des fils de renforcement par la résine, car il n'y a pas ici d'étape distincte de mélange par malaxage entre résine et fils de renforcement. L'ensimage doit donc aider à cette imprégnation, en étant très compatible 10 chimiquement avec la résine pour établir des liaisons fils/résine.

Mais par ailleurs, il est tout aussi nécessaire qu'une fois la projection effectuée, le mélange résine/fils de renfort présente une bonne « tenue » en paroi verticale, aussi bien avant qu'après l'opération de lissage par le rouleau, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas « d'affaissement » du mélange ou de la résine 15 tendant à s'accumuler dans la partie la plus basse du moule ouvert.

Il est donc aussi important que ce mélange présente une rigidité suffisante, avec un « réseau » de fils de renfort qui puisse maintenir en place la résine contre la surface du moule, ce qui va plutôt dans le sens d'un ensimage moins « compatible », moins « soluble » dans la résine.

20 Il faut donc trouver un compromis, pour que la formulation de l'ensimage convienne. Il est ainsi connu du brevet FR-2 279 688 un ensimage adapté à ce type de moulage qui utilise un mélange aqueux à base d'acétate de polyvinyle, d'un lubrifiant, de chlorure méthacrylate chromique et de gamma (éthylène diamine) propyldiméthoxysilane. Avec un seul agent filmogène collant en 25 acétate de polyvinyle, il apparaît que le compromis ne peut s'opérer qu'au détriment soit de la vitesse d'imprégnation, soit de la tenue, sans arriver à optimiser ces deux propriétés en même temps.

L'invention a alors pour but la mise au point d'un nouvel ensimage pour fils de renforcement qui soit particulièrement adapté à la technique de moulage 30 à moule ouvert, notamment par projection simultanée, et qui permette, notamment, d'atteindre conjointement une meilleure imprégnation fils/résine et une meilleure tenue du mélange dans le moule.

L'invention a pour objet des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage qui est notamment obtenue à partir d'une solution aqueuse et qui comprend comme agents filmogènes collants l'association d'au moins un acétate de polyvinyle à bas poids moléculaire (ci-après désigné « A ») et d'au moins un copolymère d'acétate de polyvinyle auto-réticulable thermiquement (ci-après désigné « B »), dans un rapport pondéral A/B supérieur ou égal à 1.

Il convient, à ce sujet, de préciser que par « fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage » on entend, selon l'invention, des fils de verre « qui ont été revêtus d'une composition d'ensimage comprenant ... », c'est-à-dire non seulement les fils revêtus de la composition en question obtenus au sortir du ou des dispositifs de dépôt d'ensimage (les composants de la composition d'ensimage pouvant éventuellement être déposés séparément ou en plusieurs étapes), mais également ces mêmes fils après séchage et/ou après d'autres traitements visant, par exemple, à éliminer certains composants de la composition d'ensimage (notamment l'eau incluse dans la composition lorsque la composition se présente sous forme d'une solution ou dispersion aqueuse) et/ou à polymériser et/ou à réticuler certains composants de ladite composition.

Toujours dans le contexte de l'invention, on comprend par « auto-réticulable » thermiquement un copolymère possédant un certain nombre de fonctions aptes à réagir à la chaleur et à créer dans le réseau du copolymère des liaisons supplémentaires, sans nécessiter d'ajout d'agent réticulant spécifique, liaisons visant à réticuler le copolymère et/ou à augmenter son degré de polymérisation. Par « auto-réticulable », on comprend également un polymère apte à réticuler avec au moins un autre constituant de la composition d'ensimage, notamment avec l'alcool polyvinyle contenu dans l'acétate de polyvinyle à bas poids moléculaire A ou encore un silane, un agent plastifiant...

Comme évoqué précédemment, l'invention concerne le copolymère « B » lorsqu'il est auto-réticulable, mais aussi quand il a partiellement ou totalement réticulé après un traitement thermique donné des fils. La réticulation peut être facilitée par un agent catalyseur, notamment du type sel d'ammonium quaternaire.

L'invention, par ailleurs, par le terme « auto-réticulable », n'exclut cependant pas la possibilité d'incorporer à l'ensimage un agent réticulant.

Dans le contexte de l'invention, on comprend par fils non seulement les fils de base obtenus par rassemblement sans torsion d'une multitude de 5 filaments sous filière, mais également tous les produits dérivés de ces fils de base, notamment les assemblages de ces fils de base en stratifils.

Ainsi, il peut s'agir de stratifils « assemblés », qui sont obtenus en dévidant simultanément plusieurs enroulements de fils de base puis en les rassemblant et en les bobinant sur un support en rotation sous forme de 10 mèches de fils de base. Il peut aussi s'agir de stratifils « directs », qui sont des mèches d'un titre (masse linéique) équivalent à celui des stratifils assemblés, mais qui sont directement obtenues sous filière à partir d'une multitude de filaments avant d'être bobinées sur des supports en rotation.

La combinaison des composés « A » et « B » s'est révélée extrêmement 15 intéressante pour des ensimages de fils de verre destinés à être utilisés dans des techniques de moulage par projection simultanée. Les propriétés des composés « A » et « B » sont en effet tout-à-fait complémentaires : l'acétate de polyvinyle à bas poids moléculaire A présente une grande compatibilité chimique avec les résines usuellement utilisées dans ces techniques, c'est-à- 20 dire les résines polyester et/ou époxy. De fait, il est apte à se « solubiliser » très rapidement et totalement dans ces types de résine, ce qui permet d'atteindre une imprégnation élevée et rapide des fils de renfort par la résine et de favoriser la conformabilité de l'ensemble. Et cette caractéristique avantageuse n'a pas à s'obtenir au détriment de la tenue mécanique du 25 mélange fils/résine, car le composé « B », moins « soluble » dans la résine, va garantir en parallèle une rigidité suffisante des fils de renfort, permettre d'assurer une projection bien dispersée et de maintenir l'ensemble fils/résine en place dans le moule jusqu'à la fin des opérations de moulage. On a donc à la fois un bon « accrochage » de la résine par le réseau de fils de renfort et 30 une bonne répartition/dispersion des deux types de matériaux au sein du mélange.

En modulant les teneurs respectives en composés « A » et « B » de la composition d'encollage, on peut optimiser au mieux les propriétés

recherchées. On préfère cependant choisir un ratio pondéral A/B d'au moins 1, car en choisissant un ratio inférieur, l'imprégnation des fils par la résine est rarement suffisante. Avantageusement, on se place dans un ratio pondéral A/B compris entre 1,3 et 10, notamment entre 2,5 et 6,0 .

- 5 Les caractéristiques de chacun des composés « A » et « B » peuvent également être ajustées au mieux en fonction du type de fil, ou du type de résine exact.

Ainsi, on choisit de préférence un acétate de polyvinyle « A » de poids moléculaire en masse (déterminée par chromatographie par perméation de gel) 10 d'au plus 60.000, notamment compris entre 60.000 et 40.000, par exemple d'environ 50.000. Cette gamme de poids correspond en effet usuellement à ce que l'on entend par « bas poids moléculaire » pour un polymère de ce type. Elle va lui permettre de se « solubiliser » facilement dans la résine. Une autre façon de mesurer quantitativement cette propriété est d'évaluer la solubilité à 15 chaud dans le toluène du composé « A ». Avantageusement, on sélectionne un acétate de polyvinyle qui présente une telle solubilité d'au moins 70%, notamment comprise entre 70 et 95%, notamment d'environ 85%.

En ce qui concerne le copolymère « B », celui-ci est donc issu de la copolymérisation d'acétate de polyvinyle et d'au moins un autre type de 20 monomère. Un exemple particulier de ce copolymère est un copolymère d'acétate de polyvinyle et de N-méthylolacrylamide. Il est choisi afin d'être nettement moins « soluble » que « A » dans la résine, et on peut évaluer cette moindre solubilité en mesurant sa solubilité à chaud dans le toluène, tout comme pour « A ». On choisit le copolymère « B » de préférence pour qu'il 25 présente une solubilité à chaud dans le toluène d'au plus 60%, et notamment d'environ 50%.

Par ailleurs, il peut être avantageux d'introduire dans la composition d'encollage au moins un agent plastifiant, ci-après désigné agent « C », qui va plastifier au moins partiellement l'acétate de vinyle « A » et/ou le copolymère 30 « B ». En assouplissant les chaînes de(s) polymère(s) « A » et/ou « B », il abaisse leur température de transition vitreuse T<sub>g</sub>. Sa présence permet d'améliorer la conformabilité du mélange fils/résine, c'est-à-dire son aptitude à épouser au mieux des formes de moules complexes. Comme agents

plastifiants, on peut utiliser des dérivés du glycol, par exemple un mélange de dibenzoate de diéthylène glycol et de dibenzoate de propylène glycol. La teneur en plastifiant dans la composition d'ensimage est à ajuster afin d'obtenir l'effet voulu de bonne conformabilité tout en conservant une certaine 5 raideur aux fils de renforcement. On peut ainsi avantageusement choisir d'introduire un ou des plastifiants « C » dans la composition de façon à ce que le ratio pondéral  $C/(A+B)$  soit compris entre 0,05 et 0,2, notamment entre 0,10 et 0,15.

Lors de la préparation de la composition d'ensimage en phase aqueuse, 10 pour faciliter et surtout accélérer la réaction de plastification de « A » et/ou « B », il est avantageux d'associer, au moins un agent tensio-actif au(x) plastifiant(s), quand ces derniers sont peu ou pas solubles dans l'eau. Cet agent tensio-actif, appelé par la suite « D », est avantageusement non-ionique, et par exemple choisi parmi les dérivés de polyéthylène glycol de poids 15 moléculaire d'au plus 400.

En améliorant la solubilisation du ou des plastifiants, l'utilisation d'un tensio-actif « D » entraîne un gain de temps dans la fabrication de la composition d'ensimage, la plastification s'effectuant beaucoup plus vite, par exemple en une durée de l'ordre de 30 minutes.

20 Par ailleurs, la composition d'ensimage selon l'invention peut avantageusement comprendre un certain nombre d'additifs.

La composition d'ensimage peut aussi comprendre au moins un agent de couplage permettant d'accrocher l'ensimage à la surface du verre. Il peut s'agir notamment de composés choisis dans la famille des silanes, et plus 25 particulièrement de l'association d'au moins deux silanes tels qu'un amino-silane, ci-après désigné par « E », et un silane insaturé tel qu'un vinyl-silane ou un méthacrylsilane, ci-après désigné par « F ». Cette association est préférée, dans la mesure où ces deux silanes jouent des rôles assez complémentaires, un peu à la manière de l'acétate de polyvinyle « A » par rapport au copolymère 30 « B ». En effet, l'amino-silane « E » contribue à favoriser une projection bien dispersée et une bonne « tenue » mécanique du mélange fils/résine dans le moule, tandis que le silane insaturé « F » a plutôt tendance à améliorer l'imprégnation/le mouillage de fils par la résine. L'association de ces deux

types de silanes favorise en outre l'aptitude du fil à bien se couper. Il est à noter que cette association permet de conférer aux fils une qualité de coupe équivalente à celle obtenue généralement avec des fils dont la composition d'ensimage comprend des dérivés de chrome ou de titane.

5 La composition d'ensimage peut aussi contenir au moins un agent lubrifiant et/ou anti-statique, ci-après désigné par « G », notamment un composé cationique du type sel organique d'ammonium quaternaire. Cet agent favorise notamment la protection de fils vis-à-vis de l'abrasion mécanique lors de leur fabrication.

10 Tous ces additifs concourent en fait à l'obtention de fils de renforcement que l'on puisse fabriquer aisément, qui conservent leur intégrité, qui se prêtent sans problème à une opération de coupe et qui s'incorporent de manière satisfaisante à la résine lors de la fabrication du composite.

15 De préférence, la teneur des différents composés constitutifs de la composition d'ensimage est choisie de façon à ce que son extrait sec soit compris entre 2 et 10%, et notamment d'environ 6%.

20 Les fils revêtus selon l'invention présentent avantageusement un diamètre de filaments de 12 à 15 micromètres, notamment de 13 micromètres, et un titre (ou masse linéique) de 40 à 60 tex, notamment d'environ 45 tex (1 tex correspond à 1g/km).

25 Utiliser des diamètres de filaments d'au moins 12 micromètres n'est pas habituel dans le cas de moulage par projection simultanée, où l'on préfère plutôt des diamètres de filaments de 10 ou 11 micromètres afin de favoriser la bonne imprégnation des fils par la résine. Mais grâce à la composition d'ensimage selon l'invention, on peut se permettre d'utiliser de tels diamètres de filaments sans préjudice sur la capacité d'imprégnation des fils et de conformabilité de l'ensemble fils-matière polymère, ce qui est avantageux sur le plan industriel : il est bien connu que fabriquer des filaments de diamètre relativement élevé permet d'atteindre de meilleurs rendements de fibrage, le 30 risque de casse des fils dans la ligne de production étant, notamment, moindre.

On préfère utiliser des titres de fils de 40 à 60 tex, c'est-à-dire pas très élevés pour différentes raisons : d'abord, en utilisant des diamètres de filament

relativement élevés, on a intérêt à choisir, parallèlement, des titres de fils peu élevés : ainsi, on ne risque pas d'augmenter de manière trop importante la raideur du fil, une trop grande raideur de fil étant défavorable à une bonne conformabilité du mélange fils/résine contre le moule. Ensuite, avec un fil de titre peu élevé, on a une bonne répartition des fils dans la résine, on obtient un réseau de fils coupés projeté bien régulier, bien homogène et dense, qui présente de fait une surface de perméabilité réduite. De ce fait, la surface des fils de renforcement en contact avec la résine est optimale, le taux de résine « absorbé » par les fils est augmenté et la tenue sur la paroi du moule du mélange est, avant le passage du rouleau, nettement favorisée.

Un avantage subsidiaire à l'utilisation de fils de titre peu élevé est l'amélioration de l'aspect de surface du matériau composite une fois sa fabrication achevée : son aspect est en effet moins « marqué », moins « tendu », en ce sens que « l'empreinte » des fils est beaucoup moins visible, il y a beaucoup moins de relief.

On peut noter par ailleurs que l'invention s'applique à la fabrication de composite par projection simultanée, que l'on ait recours ou non à une couche de résine pure appelée « gel-coat » préalablement à la projection.

L'invention a aussi pour objet la composition d'ensimage elle-même, avant qu'elle ne soit déposée sur les fils de renforcement. De préférence, elle est préparée en solution aqueuse, et comporte :

l'acétate de polyvinyle « A » d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse comprise entre 5 et 9,

le copolymère « B » d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse compris entre 1 et 4, avec en outre un rapport pondéral A/B supérieur ou égal à 1,

des dérivés de silane, notamment un aminosilane « E » et un silane insaturé « F » d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse comprise entre 0,05 et 5,

un (des) agent(s) plastifiant(s) « C », notamment du type dérivé(s) de glycol, d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse compris entre 0,4 et 0,9,

- 10 -

- au moins un agent tensio-actif « D », d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse entre 0,1 et 0,4,
- un (des) agent(s) lubrifiant(s) « G », notamment un sel organique d'ammonium quaternaire, d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse comprise entre 0,1 et 0,3,
- éventuellement un acide organique « H » tel que l'acide formique en quantité suffisante pour régler le pH de la solution aqueuse à la valeur voulue.

10 Comme mentionné précédemment, la solution aqueuse est déposée sur les filaments qui vont constituer les fils de base. L'eau est usuuellement évacuée par séchage des fils/stratifiés une fois collectés. Et c'est pendant cette étape de séchage ou ultérieurement lors d'un traitement thermique spécifique, que s'opère la polymérisation/réticulation totale ou partielle notamment du composé « B ».

15 L'invention a également pour objet le procédé de fabrication d'une telle composition d'ensimage, procédé qui comporte de préférence une étape d'hydrolyse des dérivées de silane « E » et « F » dans une solution S1, une étape de plastification connue des composés « A » et « B » avec le composé « C », en présence de composés « D » et éventuellement « G » dans une solution S2 et enfin un mélange desdites solutions S1 et S2.

20 L'invention a également pour objet les matériaux composites associant les fils de renfort dont au moins une partie a été revêtue avec la composition d'ensimage telle que définie précédemment, et une matière polymère du type thermodurcissable tel que du polyester et/ou de l'époxy. Le taux de verre au sein des matériaux composites est généralement compris entre 20 et 40, 25 notamment entre 25 et 35 % en poids.

30 L'invention a également pour objet le procédé de fabrication de ces matériaux composites, utilisant la technique de moulage par projection simultanée de la résine et des fils de verre ensimés et coupés contre un moule ouvert. L'utilisation de la composition d'ensimage selon l'invention ne se limite pas qu'à la technique de moulage par projection simultanée : la composition est plus généralement utilisable pour toute technique de fabrication de matériaux composites employant un renfort sous forme de fils de verre coupés. Il peut ainsi s'agir de technique de moulage par compression de mat

pré-imprégné appelé parfois SMC (« Sheet Moulding Compound »), où l'on emploie un matériau sous la forme d'un pré-imprégné en feuille comprenant les fils de verre coupés, la résine et les adjuvants nécessaires. Il peut également s'agir de la technique de moulage par centrifugation, consistant à projeter fils 5 coupés et résine à l'intérieur d'un mandrin soumis à une grande vitesse de rotation, la résine imprégnant le renfort sous l'effet de la force centrifuge.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description ci-après à l'aide d'exemples non limitatifs :

#### **EXEMPLE 1**

10      ➔ une composition d'ensimage selon l'invention a été fabriquée à l'aide des matières premières suivantes :

    □ composé « A » : acétate de polyvinyle, de poids moléculaire 50.000 commercialisé par VINAMUL sous la référence « Vinamul 8852 »,

15      □ composé « B » : copolymère d'acétate de polyvinyle et de N-méthylolacrylamide, commercialisé par VINAMUL sous la référence « Vinamul 8828 »,

20      □ composé « C » : mélange de dibenzoate de diéthylène glycol et de dibenzoate de propylène glycol dans un ratio 50/50 en poids, commercialisé par AKZO CHEMICAL sous la référence « K-Flex 500 ». Alternativement le composé « C » peut être également composé de butylbenzylphthalate, du type de celui commercialisé par MONSANTO sous la référence « Santicizer 160 » ou encore d'adipate de di-octyle, du type de celui commercialisé par BASF sous la référence « Plastomoll DOA »,

25      □ composé « D » : polyéthylène glycol de poids moléculaire 400, commercialisé par STERAN EUROPE sous la référence « Secoster ML 400 ». Alternativement, on peut utiliser du polyéthylène de poids moléculaire un peu supérieur, notamment de 1000 tel que celui commercialisé sous l'appellation « Carbowax 1000 »,

30      □ composé « E » : diamino-silane, commercialisé par OSI sous la référence « A 1126 », d'autres silanes aminés pouvant également convenir,

    □ composé « F » : vinyltriéthoxysilane, commercialisé par OSI sous la référence « A 151 ». Ce composé « F » peut être constitué d'autres types de silanes insaturés. Il peut ainsi s'agir de vinyltri( $\beta$ méthoxyéthoxy)silane ou de  $\gamma$

méthacryloxypropyltriméthoxysilane tels que ceux commercialisés par OSI sous respectivement les références « A172 » et « A174 »,

□ composé « G » : sel d'ammonium quaternaire, commercialisé par AKZO NOBEL CHEMICALS sous la référence « Arquad C35 » et de formule chlorure 5 de coco-triméthyl ammonium. Ce composé « G » peut également être à base d'un sel d'ammonium quaternaire oxyéthylène commercialisé par DSM sous la référence « Neoxil AO5620 », ou encore à base d'éthosulfate d'ammonium quaternaire alkoxylé commercialisé par HENKEL CORPORATION sous la référence « Emerstat 6660 ».

10 □ de l'acide formique, composé « H ».

⇒ La composition d'ensimage est une solution aqueuse, on précise ci-dessus la teneur en poids de chacun des composés introduits par rapport au volume total d'eau en final :

A : 6,50 %

15 B : 2,60 %

C : 0,59 %

D : 0,26 %

E : 0,26 %

F : 0,26 %

20 G : 0,20 %

H : quantité suffisante pour avoir un pH final d'environ 4,0.

La fabrication de 3600 litres de la composition d'ensimage est réalisée de la manière suivante :

• a) - on effectue une hydrolyse commune des silanes « E » et « F » : on 25 acidifie 1800 litres d'eau avec 1,5 kg d'acide formique à 80% en volume dans de l'eau. On introduit d'abord le silane « F » puis, 20 minutes plus tard, le silane « E ». On ajuste si nécessaire le pH de l'hydrolysat à 4,5 par ajout d'acide formique.

• b) - On effectue une plastification commune de l'acétate de polyvinyle 30 « A » et du copolymère « B » : dans un bac séparé, on introduit successivement « A » puis « B ». On dilue à environ 400 litres d'eau, puis on ajoute successivement sans dilution préalable d'abord le composé « G », puis le mélange « D » plus « C ». On laisse le mélange sous agitation durant au

moins 15 minutes puis on dilue le mélange jusqu'à environ 1000 litres d'eau. Grâce à l'association du plastifiant « C » et du tensio-actif non-ionique « D », cette étape de plastification est très courte,

- c) - on achève la fabrication : on verse le mélange plastifié dans
- 5 l'hydrolysat, on ajuste le volume jusqu'à 3600 litres d'eau, on ajuste le pH à 4 par ajout d'acide formique si nécessaire, on ajuste l'extrait sec à environ 6,3%.

⇒ La composition d'ensimage ainsi réalisée est utilisée pour ensimer, de manière connue, des fils de base constitués de filaments de verre de 13 10 micromètres de diamètre et rassemblés sous forme d'enroulement, sous filière de 2400 trous, fils de base dont le titre est de 44 tex.

Le séchage des enroulements de fils de base est effectué également de manière connue par un traitement thermique adapté, séchage destiné à évacuer l'eau de la composition d'ensimage et à réticuler/polymériser au moins 15 partiellement tous les composés de la composition susceptibles de l'être, et tout particulièrement ici le composé « B ». En général, l'étape de séchage dure de 12 à 18 heures selon le poids de l'enroulement, à une température de l'ordre de 110 à 140°C.

Toujours de manière connue en soi, les fils de verre sont ensuite 20 rassemblés en stratifiés assemblés (désignés aussi sous le terme anglo-saxon de « roving »), chaque stratifié étant constitué de 54 fils de base.

⇒ Les stratifiés ainsi obtenus ont servi à la fabrication de pièces composites par la technique de moulage à moule ouvert dite de projection simultanée, dans les conditions suivantes :

- 25 □ le moule est un moule en forme d'escalier, comportant une paroi verticale de 1 mètre de haut, puis une marche d'escalier de 0,20 mètre de profondeur et 0,20 mètre de hauteur, puis 1 mètre de paroi horizontale. Cette dernière comporte deux rainures de 2 cm de profondeur pour évaluer la conformabilité du mélange résine/renfort,
- 30 □ la résine est une résine polyester insaturée orthophthalique de basse viscosité, de réactivité moyenne et non thixotropée. Il s'agit de la résine commercialisée par CRAY VALLEY sous la référence « Norsodyne S 2010 V ». Sa viscosité est de 5,6 poises à 18°C,

- la projection contre le moule s'effectue à l'aide d'un pistolet commercialisé par MATRASUR sous la référence « Venus », avec deux couches croisées, verticalement et horizontalement,
- la proportion résine/fils de renfort est telle que le composite contient en 5 poids 27% de verre.

**EXEMPLE 2**

Il est identique en tous points à l'exemple 1, mis à part le fait que les fils de base utilisés ont un titre non pas de 44 tex, mais de 60 tex.

**EXEMPLE 3**

- 10 C'est un exemple comparatif, en ce sens que la composition d'ensimage de cet exemple n'utilise pas la combinaison des deux agents collants A et B de l'exemple 1, mais seulement le composé A d'acétate de polyvinyle, dans une teneur en poids dans la solution aqueuse de 9,1%, (soit la somme des teneurs de A et de B de l'exemple 1) ; tous les autres paramètres étant maintenus 15 identiques à ceux de l'exemple 1.

**EXEMPLE 4**

- C'est également un exemple comparatif, en ce sens que les conditions de l'exemple 1 sont reproduites, mais en utilisant comme renfort des fils de verre ensimés commercialisés par la société P.P.G. sous la référence « 6313 » 20 comme étant adaptés à la technique de moulage par projection.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe pour chacun de ces quatre exemples les données suivantes :

- ➔ A - Les conditions de projection :
  - le type de projection t-proj. exprimé en secondes,
  - 25  l'épaisseur du « tapis » formé par l'ensemble résine/verre sur le moule après projection, épaisseur exprimée en mm et mesurée sur la paroi verticale (e.v.), sur la marche e.m. et sur la paroi horizontale (e.h). Est également tirée de ces valeurs, l'épaisseur moyenne du tapis, (e.moy.),
  - le temps de roulage (t.roul), exprimé en secondes, c'est-à-dire le temps 30 pris par l'opération de déboulage consistant à faire passer à la surface du « tapis » un rouleau cannelé,
- ➔ B - L'évaluation des performances du mélange verre/résine :
  - la régularité du tapis (r.tapis),

- le taux de « bourre » volante, (b.vol), c'est-à-dire le taux d'envol de fibres lors de la projection,
- la facilité de roulage (f.roul),
- la conformabilité, observée dans la zone des rainures : (conf.),
- 5  la tenue à la paroi : (tenue),
- la qualité de l'imprégnation : (imprégn.)

Toutes ces évaluations sont exprimées sans unité, dans une échelle de 1 (le plus mauvais) à 3 (le mieux).

TABLEAU 1

		EXEMPLE 1	EXEMPLE 2	EXEMPLE 3 (comparatif)	EXEMPLE 4 (comparatif)
<b>a</b>	$t_{(proj)}$	108	113	132	118
	$t_{(roul)}$	230	260	250	250
	e.v.	2,3	2,6	3,4	2,3
	e.m.	2	2,1	-	2,4
	e.h.	2,1	2	2,9	2,1
	e.moy.	2,1	2,2	3,1	2,3
<b>b</b>	r·tapis	3	3	2	2,5
	b·vol	2,5	2,5	1,5	1,5
	f·roul	3	3	2	3
	conf.	3	3	2,5	2
	tenue	3	2,5	1	1
	imprégn.	3	3	2	3

10

De la lecture de ce tableau, on voit que l'exemple 1 permet d'obtenir un « tapis » particulièrement régulier, avec une imprégnation rapide et, surtout, une bonne tenue en paroi verticale. C'est également le cas, dans une moindre mesure, pour l'exemple 2 qui présente une tenue en paroi verticale légèrement inférieure mais néanmoins suffisante.

15

Par contre, l'exemple 3 comparatif présente des résultats dans l'ensemble nettement moins bons que les deux autres : la qualité de l'imprégnation est insuffisante, la tenue en paroi verticale très mauvaise.

De même, l'exemple 4 comparatif présente également des résultats non 5 satisfaisants, la tenue en paroi verticale étant également largement insuffisante.

On a par ailleurs reproduit la projection contre moule ouvert des exemples 1 et 2, mais cette fois en opérant non pas deux mais quatre projections successives : on les nomme exemples 1bis et 2bis. Même en se plaçant ainsi 10 dans des conditions plus délicates, on conserve une tenue en paroi verticale de l'ensemble résine/renfort largement suffisante (dans l'échelle précédente, évaluée à 3 pour l'exemple 1bis et à 2 pour l'exemple 2bis), avec une excellente conformabilité (de 3 dans les deux cas), et une excellente imprégnation (également de 3 dans les deux cas).

15 En conclusion, on voit que combiner deux agents collants de type A et B est particulièrement avantageux, en ce sens qu'ils se complètent pour globalement améliorer très significativement les performances de l'ensimage, résultat que l'on ne peut attendre si on utilise que l'un ou l'autre de ceux-ci.

Il faut souligner l'un des avantages principaux de l'ensimage selon 20 l'invention, qui est l'amélioration très significative de la tenue en paroi verticale de l'ensemble résine/fils de renfort sur moule, plus particulièrement dans le contexte d'une technique de moulage par projection simultanée.

En outre, on peut également souligner l'intérêt d'adapter également la composition du fil de verre, notamment son titre, en fonction du type de 25 projection envisagé.

**REVENDEICATIONS**

1. Fil de verre revêtu d'une composition d'ensimage, caractérisé en ce que ladite composition d'ensimage, notamment obtenue à partir d'une solution aqueuse, comprend comme agents filmogènes collants l'association :

- 5       d'au moins un acétate de polyvinyle A à bas poids moléculaire,  
       d'au moins un copolymère d'acétate de polyvinyle B auto-réticulable  
         thermiquement  
         dans un rapport pondéral A/B supérieur ou égal à 1.

10     2. Fil de verre revêtu selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral A/B est compris entre 1,3 et 10, notamment entre 2,5 et 6,0.

15     3. Fil de verre revêtu selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acétate de polyvinyle A a un poids moléculaire d'au plus 60.000, notamment compris entre 60.000 et 40.000, notamment d'environ 50.000.

20     4. Fil de verre revêtu selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acétate de polyvinyle A présente une solubilité à chaud dans le toluène d'au moins 70%, notamment comprise entre 70 et 95%, notamment d'environ 85%.

25     5. Fil de verre revêtu selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère B est un copolymère d'acétate de vinyle et de N-méthylolacrylamide.

30     6. Fil de verre revêtu selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère B présente une solubilité à chaud dans le toluène d'au plus 60%, notamment d'environ 50%.

35     7. Fil de verre revêtu selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition d'ensimage comprend au moins un agent plastifiant C de l'acétate de polyvinyle A et/ou du copolymère B, notamment appartenant à la famille des dérivés du glycol tel qu'un mélange de dibenzoate de diéthylène glycol et de dibenzoate de dipropylène glycol.

40     8. Fil de verre revêtu selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport pondéral C/(A+B) est compris entre 0,05 et 0,2 notamment entre 0,10 et 0,15.

9. Fil de verre revêtu selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la composition d'ensimage contient au moins un agent tensio-actif D, notamment non-ionique

10. Fil de verre revêtu selon l'une des revendications précédentes, 5 caractérisé en ce que la composition d'ensimage comprend au moins un agent de couplage, notamment appartenant à la famille des silanes, de préférence l'association d'au moins deux silanes tels qu'un amine-silane E et un silane insaturé F.

11. Fil de verre revêtu selon l'une des revendications précédentes, 10 caractérisé en ce que la composition d'ensimage comprend au moins un agent lubrifiant et/ou anti-statique G, notamment cationique du type sel organique d'ammonium quaternaire.

12. Fils de verre revêtus selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils présentent un diamètre de filament de 12 à 15 15 micromètres, notamment de 13 micromètres, et un titre de 40 à 50 tex, notamment de 45 tex.

13. Fil de verre revêtu selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extrait sec de la composition d'ensimage est compris entre 2 et 10 %, notamment d'environ 6%.

20 14. Composition d'ensimage en solution aqueuse destinée à revêtir les fils de verre conformément à l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte :

un acétate de polyvinyle A à bas poids moléculaire, d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse comprise entre 5 et 9,

25  un copolymère d'acétate de polyvinyle B auto-réticulable thermiquement, d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse comprise entre 1 et 4, avec en outre un rapport pondéral A/B ≥ 1,

un amino-silane E et un silane insaturé F d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse compris entre 0,05 et 5,

30  un (des) agent(s) plastifiant(s) C, notamment du type dérivé(s) de glycol, d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse compris entre 0,4 et 0,9,

au moins un agent tensio-actif D, d'une teneur en pourcentage pondérale de la solution aqueuse entre 0,1 et 0,4,

un (des) agent(s) lubrifiant(s) G, notamment un sel organique d'ammonium quaternaire, d'une teneur en pourcentage pondéral de la solution aqueuse comprise entre 0,1 et 0,3.

15. Procédé de fabrication de la composition d'ensimage selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend :

une étape d'hydrolyse des dérivés de silanes E et F dans une solution S1,

10  une étape de plastification commune des composés A et B avec « C », éventuellement en présence des composés D et G, dans une solution S2;

un mélange des solutions S1 et S2.

16. Procédé de fabrication d'un matériau composite comprenant au moins une matrice polymère en résine du type thermodurcissable, tel que le polyester et/ou de l'époxy et des fils de verre de renforcement, au moins une partie desdits fils étant des fils revêtus selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on utilise une technique de moulage par projection simultanée de ladite résine et desdits fils de verre ensimés et coupés contre un moule ouvert.

## REPUBLIQUE FRANCAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

2755127

N° d'enregistrement  
national

FA 534964

FR 9613174

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications de la demande examinée	
A	US 4 358 501 A (TEMPLE CHESTER) 9 Novembre 1982 * exemple 1 *	1,5,9, 10,14	
A	WO 95 09133 A (PPG INDUSTRIES INC) 6 Avril 1995 * tableau 1 *	---	1,5,14
A	US 4 457 970 A (DAS BALBHADRA ET AL) 3 Juillet 1984 * colonne 12, ligne 45 - ligne 65 *	---	1,14
A	US 3 968 068 A (HAGGERTY WILLIAM N) 6 Juillet 1976 * colonne 4, ligne 38 - ligne 39 *	---	1,14
A	FR 2 186 440 A (JOHNS MANVILLE) 11 Janvier 1974 * revendications 1-3 *	-----	1,5,14
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.4)
			C03C C06J
1	Date d'achèvement de la recherche 7 Juillet 1997	Examinateur Shade, M	
CATEGORY DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a pas été publié qu'à cette date		
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général	D : cité dans une demande déposée après la date postérieure		
O : divulgation non écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	R : membre de la même famille, document correspondant		